

In the name of Allah, the Most Gracious, the Most Merciful



Copyright disclaimer

"La faculté" is a website that collects medical documents written by Algerian assistant professors, professors or any other health practicals and teachers from the same field.

Some articles are subject to the author's copyrights.

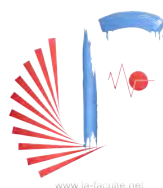
Our team does not own copyrights for the most content we publish.

"La faculté" team tries to get a permission to publish any content; however , we are not able to be in contact with all authors.

If you are the author or copyrights owner of any kind of content on our website, please contact us on: facadm16@gmail.com to settle the situation.

All users must know that "La faculté" team cannot be responsible anyway of any violation of the authors' copyrights.

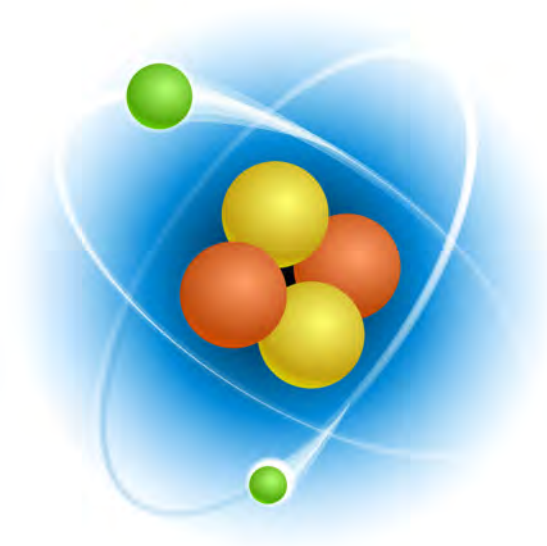
Any lucrative use without permission of the copyrights' owner may expose the user to legal follow-up.



Première année de médecine

Chimie

Riad Benchoucha



Ce document est distribué gratuitement
10 novembre 2011
L^AT_EX

Chapitre

1

Dans ce chapitre

- 1.1 Rappels
- 1.2 Différents modèles obsolètes de l'atome
- 1.3 Le modèle quantique de l'atome
- 1.4 Configuration électronique
- 1.5 Classification périodique et propriétés des éléments
- 1.6 Configuration électronique des ions

Atomistique

1.1 Rappels

1.1.1 Masse atomique

La masse atomique est égale à la somme des masses des constituants de l'atome (en kg) :

$$m_{at} = Z_{me} + Z_{mp} + N_{mn}$$

L'utilisation de cette unité *n'est pas commode*, des unités chimiques plus faciles à manipuler ont donc été choisies ; le terme de référence étant le **carbone 12**.

Par définition, l'unité de masse atomique qu'on note **u.m.a** est le $\frac{1}{12}$ ème de la masse d'un atome de carbone 12 (^{12}C).

1.1.2 Mole et masse molaire

A notre échelle, on raisonne sur une certaine quantité de matière appelée **mole**. La mole est la quantité de matière qui contient autant d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre est appelé nombre d'Avogadro N_a : $N_a = 6,023 \cdot 10^{23}$

Une mole d'atomes de carbone 12 pèse 12g. La masse d'un atome vaut 12 u.m.a, donc :

$$12g = N_a \cdot 12u.m.a$$

$$1u.m.a = \frac{1}{N_a} = 1,66 \cdot 10^{-27} kg$$

Masse molaire : La masse d'une mole d'atomes d'un élément est appelée la masse molaire de l'atome.

1.1.3 Masse atomique relative

Dans le cas général, un élément possède un ou plusieurs isotopes ; la masse atomique sera donc la somme des proportions relatives à chaque isotope.

$$m = \sum (x_i \cdot m_i) \text{ u.m.a}$$

de même la masse molaire sera :

$$M = \sum (x_i \cdot M_i) \text{ g/mol}$$

1.2 Différents modèles obsolètes de l'atome

1.2.1 Modèle de RUTHERFORD

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons. La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions $\vec{F}_a$ par les forces centrifuges $\vec{F}_c$ dues à la rotation des électrons autour du noyau.

L'avantage de ce modèle est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la **mécanique classique**. Ce modèle fut très vite mis en défaut par les équations de Maxwell d'une part, qui prédisent que toute charge accélérée rayonne de l'énergie, et par les expériences montrant la quantification des niveaux d'énergie d'autre part (voir paragraphe ci-dessous).

La théorie des quanta : D'après Planck la plus faible énergie qui puisse être échangée est le quantum et on obtient la relation suivante, dite d'EINSTEIN-PLANCK :

$$\Delta E = h\nu$$

1.2.2 Le modèle de BOHR

Pour lever les contradictions précédentes, BOHR propose quatre hypothèses :

- Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .
- L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie ; on les appelle « orbites stationnaires ».
- Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie : $\Delta E = h\nu$
- Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique).

Cependant, très vite, le modèle de l'atome de Bohr ne permettra pas d'expliquer l'ensemble des observations.

1.3 Le modèle quantique de l'atome

1.3.1 Dualité onde - corpuscule

Dans ce modèle, les électrons ne sont plus des billes localisées en orbite, mais des nuages de probabilité de présence. Ce point de vue, révolutionnaire, peut choquer en première approche. Cependant la représentation que l'on pouvait se faire d'un électron — une petite bille ? — était dictée par les formes observées dans le monde macroscopique, transposées sans preuves dans le monde microscopique. Le comportement de l'atome est incompréhensible dans le cadre de la mécanique classique.

Postulat de DE BROGLIE

A toute particule (corpuscule) de masse m et de vitesse v est associée une onde de longueur d'onde noté λ . On applique ainsi à la matière (exemple : un électron) le caractère combiné d'onde et de particule.

Il n'y a pas actuellement de théorie mathématique complète qui puisse tenir compte des ces deux aspects. On travaillera soit sur une onde (mécanique ondulatoire), soit sur une particule (mécanique classique).

1.3.2 Principe d'incertitude d'HEISENBERG

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule. Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m}$$

1.3 Le modèle quantique de l'atome

3

Δx : incertitude sur la position. Δv : incertitude sur la vitesse.

1.3.3 Fonction d'onde et probabilité de présence

En mécanique classique (conception de BOHR), l'étude du mouvement d'un électron consiste à rechercher sa trajectoire avec précision, par contre en mécanique quantique on parle de la **probabilité** de trouver l'électron en un certain point de l'espace.

L'état d'un électron est caractérisé, à l'instant t , en chaque point de l'espace, par une grandeur complexe (utilisant les nombres complexes) : la **fonction d'onde** de la particule. L'évolution au cours du temps et dans l'espace de cette fonction d'onde, est régie par l'équation de SCHRÖDINGER.

Soit $\Psi = f(x, y, z, t)$ la fonction d'onde de la particule. Cette fonction contient toutes les informations relatives à l'électron, mais n'a, en elle-même, qu'un sens mathématique.

Probabilité de présence : $|\Psi|^2$ est la densité de probabilité de présence de l'électron à t, x, y, z .

La fonction d'onde Ψ doit satisfaire une certaine condition de normalisation, c'est à dire que la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace est égale à 1.

1.3.4 Solutions de l'équation de SCHRÖDINGER

Résoudre l'équation de SCHRÖDINGER c'est déterminer les couples de variable i (Ψ_i, E_i) qui satisfont à l'équation de SCHRÖDINGER et à la condition de normalisation.

- Ψ_i est appelée **fonction propre**, ou **orbitale atomique**.
- E_i est appelée **énergie propre**.

Pour une valeur d'énergie propre, il est possible d'avoir plusieurs fonctions propres qui vérifient l'équation de SCHRÖDINGER. On parle de fonctions propres dégénérées.

A. Orbitales atomiques

La fonction d'onde Ψ_i (orbitale atomique), fait intervenir trois nombres **entiers** appelés « nombres quantiques » qui caractérisent l'état d'un électron. Ces trois nombres sont : **n**, **l** et **m** :

n : nombre quantique **principal** ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) qui définit la couche quantique (énergie de l'électron). On appelle **couche** l'ensemble des orbitales qui possèdent la même valeur de n .

l : nombre quantique **secondaire** ou **azimutal**, il peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et $n - 1$:

$$0 \leq l \leq n - 1$$

l définit la notion de **sous-couche** et détermine la géométrie des orbitales atomiques.

m : nombre quantique **magnétique**, il nous permettra de décrire l'orientation spatiale de l'orbitale et le nombre de cases quantiques disponibles. m peut prendre toutes les valeurs comprises entre $-l$ et $+l$:

$$-l \leq m \leq +l$$

s : nombre quantique de **spin**. Pour décrire totalement l'électron d'un atome, il faut lui attribuer un quatrième nombre quantique lié à la rotation autour de lui-même. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs :

$$S = \frac{1}{2}(\uparrow)$$

ou

$$S = -\frac{1}{2}(\downarrow)$$

Nomenclature des orbitales atomiques :

Dans la nomenclature des orbitales atomiques, on fait correspondre à chaque valeur de l une lettre :

- $l = 0$ correspond à une orbitale **s** (sharp ou simple) ;
- $l = 1$ correspond à une orbitale **p** (principal) ;
- $l = 2$ correspond à une orbitale **d** (diffuse) ;
- $l = 3$ correspond à une orbitale **f** (fundamental).

Le nombres quantique principal et secondaire (ou azimutal) définissent ce que l'on appelle une **sous-couche** électronique que l'on note souvent en accolant la valeur numérique de n et la lettre associée à l . Quelques exemples :

- l'orbitale de paramètres $n = 1$ et $l = 0$ forme la sous-couche électronique $1s$;
- l'orbitale de paramètres $n = 2$ et $l = 0$ forme la sous-couche électronique $2s$;
- les orbitales de paramètres $n = 2$ et $l = 1$ forment la sous-couche électronique $2p$;
- etc.

On note couramment en exposant, après l'indication de la sous-couche, le nombre d'électrons occupant cette sous-couche.

Remarque : Il est commode de représenter les orbitales à l'aide de cases quantiques :

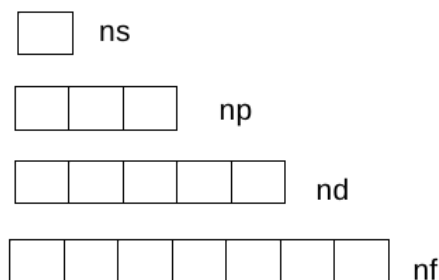


FIGURE 1.1 – Cases quantiques.

B. Représentation des orbitales

Orbitale s : sphère de rayon r , de symétrie sphérique

Orbitale p : deux lobes accolés ayant pour axes de symétrie les axes x , y et z du trièdre de référence (voir figure 1.2).

Orbitale d : quatre lobes accolés deux à deux à la manière des orbitales p .

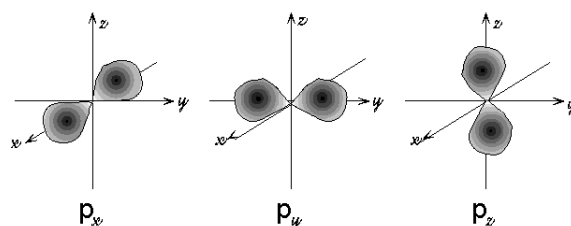


FIGURE 1.2 – Représentation des trois types d'orbitales de type p.

1.4 Configuration électronique

La configuration électronique d'un atome est la répartition des Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques.

Le remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des trois règles générales :

Principe d'exclusion de PAULI : dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques : si deux électrons d'un atome occupent la même orbitale (même valeurs de n , l et m), ils diffèrent forcément par le nombre quantique de **spin**.

Le stabilité électronique : afin que l'atome possède l'énergie la plus basse possible, les électrons possèdent à l'état fondamental les niveaux d'énergie les plus bas. Les électrons s'organisent dans les orbitales de façons à avoir le niveau énergétique le plus bas. On utilisera alors la règle de KLECHKOVSKI pour connaître ces orbitales.

Règle de HUND : à l'état fondamental, quand les électrons se placent dans une sous-couche multiple (p , d , f), ils occupent le maximum d'orbitales de même énergie avec des électrons célibataires qui ont des spins parallèles (même valeur de s).

1.4.1 Règle de KLECHKOVSKI

La règle de KLECHKOVSKI est une méthode qui décrit l'ordre de remplissage des électrons dans les orbitales d'un atome.

Énoncé

- L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme $(n + l)$.
- Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de $(n + l)$, la sous-couche avec la plus petite valeur de n a l'énergie la plus basse.
- Les orbitales d'une même sous-couche ont la même énergie.

Diagramme de KLECHKOVSKI

Le diagramme de KLECHKOVSKI (voir figure 1.3) est un moyen mnémotechnique permettant de retrouver cette règle. L'ordre de remplissage obtenu est :

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s \dots$$

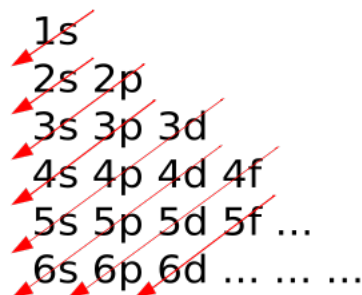


FIGURE 1.3 – Diagramme de KLECHKOWSKI

Électrons de valence

Les électrons de valence sont ceux dont le nombre quantique principal n est le plus élevé plus ceux qui appartiennent à des sous-couches en cours de remplissage.

Couche de valence

La couche de valence est la dernière couche électronique d'un atome (couche externe) et la (ou les) sous-couche(s) en cours de remplissage.

Exceptions

Certains atomes ne respectent pas le principe de KLECHKOWSKI, notamment le cuivre, l'argent, l'or, le chrome, le molybdène ou encore le palladium.

Cas du chrome : En suivant le principe de KLECHKOWSKI on aurait pour la configuration électronique du chrome : ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$, sauf que la configuration réelle est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$.

Nous admettrons cette règle et l'appliquerons quand ces cas semblables se présenteront :

$$ns^2(n-1)d^4 \rightarrow ns^1(n-1)d^5$$

Cas du cuivre : En suivant le principe de KLECHKOWSKI on aurait pour la configuration électronique du cuivre : ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$, sauf que la configuration réelle est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$.

Nous admettrons cette règle et l'appliquerons quand ces cas semblables se présenteront :

$$ns^2(n-1)d^9 \rightarrow ns^1(n-1)d^{10}$$

Remarque : quand la sous-couche d est saturée, on peut l'écrire avant la s . Attention à ne pas le faire quand la d est en dernier, sous peine de se tromper lors de la détermination du sous-groupe.

1.5 Classification périodique et propriétés des éléments

1.5.1 Description du tableau périodique de MENDELIEFF

Le **tableau périodique des éléments**, également appelé **table de MENDELIEFF**, **classification périodique des éléments** (CPE) ou simplement tableau périodique, représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique croissant et organisés en fonction de leur configuration électronique, laquelle sous-tend leurs propriétés chimiques.

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques. La classification périodique est basée sur la formation de groupes constitués par les éléments (de numéro atomique Z) possédant des propriétés analogues.

- Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent une **période**. Ils sont au nombre de 7.
- Les éléments d'une même **colonne** ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une **famille** ou **groupe**.

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes (numérotées de 1 à 18) réparties en 8 groupes (numérotés de I à VIII).

- Chaque groupe compte deux sous-groupes A et B selon l'état des électrons.
- Le groupe VIII_B englobe 3 colonnes qu'on appelle les « triades ».

1.5.2 Détermination de la période d'un élément

La période d'un élément est égale au nombre quantique n le plus élevé.

Exemples :

- ${}_{6}\text{C} : 1s^2/2s^2 2p^2$ appartient à la 2^{ème} période.
- ${}_{32}\text{Ge} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}/4s^2 4p^2$ appartient à la 4^{ème} période.

1.5 Classification périodique et propriétés des éléments

1.5.3 Détermination du groupe et sous-groupe d'un élément

A. Le groupe d'un élément

Le groupe d'un élément est égal au nombre d'électrons de valence.

Exemples :

- ${}_6C$ a 4 électrons de valence, il appartient au groupe IV.
- ${}_{22}Ti : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^2$ a 4 électrons de valence, il appartient au groupe IV.
- ${}_{32}Ge$ a 4 électrons de valence, il appartient au groupe IV.

Exception : l'hélium ${}_2He : 1s^2$ a 2 électrons de valence mais appartient au groupe VIII_A.

B. Le sous-groupe d'un élément

Le sous-groupe d'un élément est donné par le type de la couche de valence.

Sous-groupe A : contient les éléments dont la couche externe est de type :

- $ns^{1 \rightarrow 2}$
- $ns^2 np^{1 \rightarrow 6}$

Sous-groupe B : contient les éléments dont la couche externe est de type :

- $ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$

Exemples :

- ${}_1H$ appartient au groupe I_A
- ${}_6C$ appartient au groupe IV_A
- ${}_{32}Ge$ appartient au groupe IV_A
- ${}_{22}Ti$ appartient au groupe IV_B
- ${}_{21}Sc : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^1$ appartient au groupe III_B

1.5.4 Blocs du tableau périodique

Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : **s**, **p**, **d** et **f**.

Bloc s : contient les éléments dont l'orbitale la plus haute en énergie occupée est de type $s : ns^{1 \rightarrow 2}$

Bloc p : contient les éléments dont l'orbitale la plus haute en énergie occupée est de type $p : ns^2 np^{1 \rightarrow 6}$

Bloc d : contient les éléments dont l'orbitale la plus haute en énergie occupée est de type $d :$

$$ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$$

Bloc f : contient les éléments dont l'orbitale la plus haute en énergie occupée est de type f .

1.5.5 Principales familles du tableau périodique

Les principales familles du tableau périodique sont :

Famille des alcalins : regroupe les éléments dont la configuration électronique externe est du type ns^1 (groupe I_A), à l'exception de l'hydrogène H .

Famille des alcalino-terreux : regroupe les éléments dont la configuration électronique externe est du type ns^2 (groupe II_A).

Famille des halogènes : regroupe les éléments dont la configuration électronique externe est du type $ns^2 np^5$ (groupe VII_A).

Famille des gaz rares (inertes, ou nobles) : regroupe les éléments dont la configuration électronique externe $ns^2 np^6$ (groupe VIII_A). L'Hélium ${}_2He : 1s^2$ bien que n'ayant que 2 électrons de valence, appartient au ce groupe VIII_A, car il s'agit d'un gaz rare. Les atomes de cette famille sont très peu réactifs en raison de cette couche saturée en électrons. Ces éléments sont très stables, leurs liaisons avec d'autres atomes sont donc quasiment impossibles.

Métaux de transition : regroupe les éléments du bloc d à l'exception des 2 groupes I_B et II_B.

1.5.6 Périodicité des propriétés

A. Rayon atomique

D'une manière générale, le rayon atomique (r) tend à décroître lorsqu'on parcourt une période de gauche à droite (quand Z augmente). Ceci résulte du fait que la charge électrique du noyau atomique augmente tout au long de chaque période, ce qui augmente l'attraction du noyau sur les électrons et diminue par conséquent le volume des orbitales atomiques.

Le rayon atomique augmente rapidement de haut en bas d'un groupe (quand Z augmente), car à chaque période s'ajoute une couche électronique.

B. Énergie d'ionisation

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome (ou à un ion) dans l'état fondamental et à l'état gazeux.

- Sur une même période, si Z **augmente** alors l'énergie d'ionisation (EI) **augmente**.
- Sur un même groupe, si Z **augmente** alors l'énergie d'ionisation (EI) **diminue**.

C. Affinité électronique

L'affinité électronique, parfois notée AE , est la quantité d'énergie dégagée suite à la capture d'un électron par un atome en phase gazeuse. Plus l'affinité électronique est grande plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus cette capture est stable. Une affinité électronique négative signifie au contraire qu'il faut fournir de l'énergie à l'atome pour lui attacher un électron.

D. Électronégativité

En chimie, l'électronégativité d'un élément est une grandeur qui caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément.

- Sur une même période, si Z **augmente** alors l'électronégativité (EN) **augmente**.
- Sur un même groupe, si Z **augmente** alors l'électronégativité (EN) **diminue**.

L'échelle de PAULING

L'échelle de PAULING est une échelle de l'électronégativité largement utilisée. Elle fut originellement développée par LINUS PAULING en 1932. Dans cette échelle, l'élément le plus électronégatif, le **fluor**, a une valeur de **4** et l'élément le moins électronégatif, le **francium**, une valeur de **0,7**. Les autres éléments ont une valeur d'électronégativité intermédiaire (voir tableau 1.4 page 10).

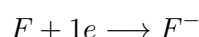
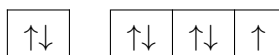
1.6 Configuration électronique des ions

1.6.1 Cas des anions

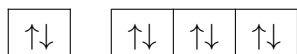
Pour donner la configuration électrique d'un anion, on commence par écrire la configuration électronique de l'atome qui lui correspond, puis on ajoute un ou plusieurs électrons à cette configuration en respectant les règles de PAULI, KLECHKOVSKI et HUND.

Exemples :

Le fluor : ${}_9F : 1s^2 2s^2 2p^5$

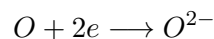
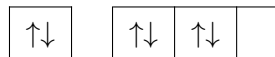
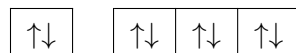


${}_9F^- : 1s^2 2s^2 2p^6$



1.6 Configuration électronique des ions

9

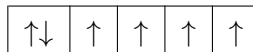
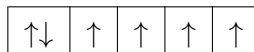
L'oxygène : ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$  ${}_8\text{O}^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6$ 

1.6.2 Cas des cations

Pour donner la configuration électrique d'un cation, on procède de la même manière : on commence par écrire la configuration électronique de l'atome qui lui correspond, puis on retranche un ou plusieurs électrons à cette configuration en respectant les règles de PAULI, KLECHKOVSKI et HUND.

Exemples :**Le sodium :** ${}_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  ${}_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 

Cations des métaux de transitions : On arrache les électrons à la couche la plus externe :

 ${}_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$  ${}_{26}\text{Fe}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$  ${}_{26}\text{Fe}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$ **Remarques :**

- Ne pas écrire que la configuration électronique de Fe^{2+} est $4s^1 3d^5$, cette exception au remplissage est valable pour la colonne du Cr seulement.
- Ne pas écrire directement les configurations électroniques des ions, sous peine de commettre des erreurs.
- Le cuivre devrait ne former que des ions Cu^+ . C'est ce qui se passe dans les solvants non aqueux. Dans l'eau, il se passe un phénomène nouveau : l'eau forme un complexe avec le ion cuivre. Et on peut montrer que le complexe formé par l'eau avec le cuivre Cu^{2+} est plus stable que celui qui se forme avec le cuivre Cu^+ .

H 2,2																	He
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 2,1	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,6
Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2	At 2,2	Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm	Sm 1,17	Eu	Gd 1,2	Tb	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb	Lu 1		
**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np 1,3	Pu 1,3	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

FIGURE 1.4 – Tableau périodique des éléments utilisant l'échelle d'électronégativité de Pauling

Chapitre

2

Dans ce chapitre

- 2.1 Introduction
- 2.2 Liaisons intramoléculaires
- 2.3 Liaisons intermoléculaires

Les liaisons chimiques

2.1 Introduction

La **liaison chimique** est le phénomène physique qui lie les atomes entre eux en échangeant ou partageant un ou plusieurs électrons ou par des forces électrostatiques afin de former des édifices chimiques comme des molécules ou des ions polyatomiques.

2.2 Liaisons intramoléculaires

2.2.1 Liaisons covalentes

Une liaison covalente est une liaison chimique dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches externes afin de former un **doublet** d'électrons liant les deux atomes. La liaison covalente se produit le plus fréquemment entre des atomes d'électronégativités semblables (différence d'électronégativité très petite ou nulle). Le nuage électronique formé est ainsi relativement symétrique, l'attraction des électrons vers les noyaux des deux atomes en question est approximativement égale.

Si la différence d'électronégativité entre les atomes liés est nulle on parle de **liaison covalente pure**.

2.2.2 Liaisons covalentes datives

Une **liaison covalente de coordination** (anciennement connue sous le nom de liaison dative) est une description de la liaison covalente entre deux atomes pour lesquels les deux électrons (le doublet) partagés dans la liaison proviennent du même atome, ceci est rendu possible car l'atome accepteur possède une **case vide** (lacune électronique).

La distinction par rapport à une liaison covalente ordinaire est artificielle. Une fois les liaisons formées par ce biais, sa force et sa description n'est pas différente des autres liaisons polaires.

2.2.3 Liaisons ionique

Une liaison ionique est un type de liaison chimique qui peut être formé par une paire d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité ($\Delta EN > 2.1$). L'un des atomes cherchera la configuration électronique du gaz rare le précédant, l'autre celle du gaz rare qui le suit et il y aura un **transfert** d'un ou plusieurs électrons de l'atome le moins électronégatif à l'atome le plus électronégatif. La liaison ionique résulte de l'**attraction électrostatique** entre le cation et l'anion ainsi formés.

Contrairement à la liaison covalente, la liaison ionique n'est pas dirigée ni localisée. Dans un cristal ionique les anions et les cations s'attirent mutuellement dans toutes les directions de l'espace. Il n'y a pas de paires d'atomes liés.

2.2.4 Liaisons covalentes polaires

La liaison covalente polaire est par nature un type intermédiaire de liaison entre la liaison covalente et la liaison ionique. La différence d'électronégativité entre les deux atomes n'est pas suffisante pour produire le transfert d'électrons d'un atome vers l'autre ($\Delta EN < 2.1$). Cependant, la répartition des électrons dans une liaison covalente entre atomes différents ne sera **pas symétrique**. En effet, l'électron sera tiré vers l'atome le plus électronégatif : la liaison covalente est **polarisée**.

2.2.5 Diagramme de LEWIS

En chimie, une structure de Lewis est une représentation en 2 dimensions permettant de représenter la structure électronique externe des atomes composant une molécule.

A. Code de représentation

Dans cette représentation, les électrons célibataires sont notés par des **points**, les paires d'électrons par des **traits** et les lacunes électroniques par des petits **rectangles vides**. Les traits peuvent être localisés sur un atome (doublet libre ou non liant) ou entre les atomes (doublet liant, liaison covalente).

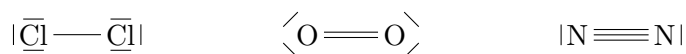
B. Règle de l'octet

Une couche électronique entièrement remplie présente une stabilité particulière : on parle de couche complète (ou fermée). Par conséquent, un atome a tendance à acquérir la structure électronique du gaz noble le plus proche de lui dans la classification périodique. Pour la plupart des atomes cela équivaut à posséder 8 électrons sur leur couche externe ou couche de valence : on appelle cela « **la règle de l'octet** ».

Remarques :

- Les atomes de la première période suivent la règle du duet.
- L'atome le moins électronégatif est souvent l'atome central

Exemples :



2.2.6 Moment dipolaire des liaisons polarisées

Dans une liaison covalente polaire le partage de la charge électronique est inéquitable. Tout se passe alors comme s'il y avait un transfert électronique partiel de l'atome le **moins** électronégatif vers l'atome le **plus** électronégatif. On introduit ce transfert fictif par des charges partielles : à l'atome le plus électronégatif qui attire à lui le doublet électronique, sera attribué une charge partielle négative, notée δ^- , à l'autre une charge partielle positive, notée δ^+ .

Cette asymétrie de la distribution des électrons transforme le couple atomique en **dipôle électrostatique**.

Un moment dipolaire est une représentation **vectorielle** de la répartition des charges partielles sur une distance donnée. Il est noté $\vec{\mu}$ et est représenté par un vecteur dont la flèche part de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif (convention inverse de celle retenue par les physiciens).

$$\vec{\mu} = q \cdot d = \delta \cdot e \cdot d$$

2.2 Liaisons intramoléculaires

13

- q : la charge portée par chaque atome ;
- d : la distance entre les deux atomes (longueur de la liaison) ;
- δ : la charge partielle ;
- e : la charge élémentaire.

L'unité légale du moment dipolaire est le Coulomb mètre ($C.m$), unité énorme à l'échelle de l'atome, c'est pourquoi, on préférera en général utiliser un sous multiple mieux adapté à l'échelle atomique, le **Debye (D)** :

$$1D = 0,33 \cdot 10^{-29} C.m$$

Caractère ionique d'une liaison polarisée

Le caractère ionique d'une liaison polarisée est défini comme le rapport entre le moment dipolaire expérimental de cette liaison et le moment dipolaire théorique de la liaison correspondante purement ionique.

$$C.I = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{the}} = \delta$$

2.2.7 Orbitales moléculaires

L'orbitale moléculaire est un modèle utilisé en chimie quantique pour décrire les états électroniques au niveau des molécules.

Liaison σ : le recouvrement **axial** de 2 orbitales atomiques conduit à la formation d'une orbitale moléculaire et d'une liaison σ .

Liaison π : le recouvrement **latéral** de 2 orbitales atomiques parallèles conduit à la formation d'une orbitale moléculaire et d'une liaison π .

Remarque : Compte tenu de la disposition des orbitales autour du noyau et de leur forme, la liaison π ne peut se créer qu'après formation de la liaison σ .

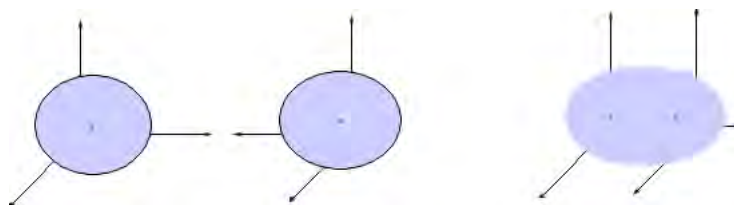


FIGURE 2.1 – Formation d'une liaison H-H (σ).

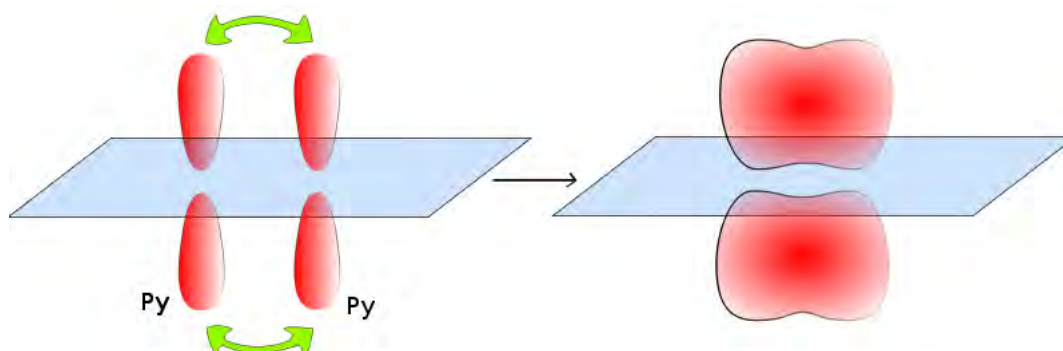


FIGURE 2.2 – Formation d'une liaison π .

2.2.8 Modèle VSEPR

La prévision de la géométrie des molécules peut se faire selon les règles de GILLESPIE ou modèle **VSEPR** « Valence Shell Electron Pairs Repulsion », en français **RPECV** « répulsion des paires électroniques de la couche de valence ».

Ce modèle repose sur l'idée que les électrons de valence, groupés par doublets liants et non-liants se repoussent mutuellement et se placent de ce fait aussi loin que possible les uns des autres. La répulsion entre ces paires est de ce fait le minimum possible.

A. Prévision des formes moléculaires

Par convention, nous désignons par :

- A : l'atome central ;
- X : les doublets liants, m leur nombre ;
- E : les doublets non liants, n leur nombre ;

D'autre part, pour déterminer la forme d'une molécule, on donne à une liaison double ou triple la valeur d'une seule liaison.

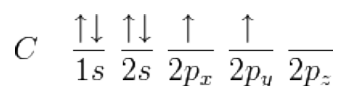
La géométrie de la molécule est déterminé par l'arrangement géométrique des noyaux. Pour la déterminer il nous faudra au préalable prédire l'arrangement spatial des doublets électroniques.

TABLE 2.1 – Règles de la VSEPR pour des molécules à liaisons simples : 2,3,4 doublets.

Nombre de doublets	Arrangement	Type de la molécule	Géométrie	Angle
2 (sp)	Linéaire	AX_2	Linéaire 	180°
3 (sp^2)	Triangulaire	AX_3	Triangulaire 	120°
		AX_2E	Angulaire (en forme de V) 	Moins de 120°
4 (sp^3)	Tétraédrique	AX_4	Tétraèdre 	109°
		AX_3E	Pyramide à base triangulaire 	Moins de 109°
		AX_2E_2	Angulaire (en forme de V) 	Moins de 109°

2.2.9 Hybridation des orbitales atomiques

La théorie des orbitales hybrides a été initialement développée pour expliquer la géométrie de molécules comme le méthane (CH_4). La difficulté de compréhension de cette dernière a pour cause les raisons suivantes. Il s'agit d'une molécule constituée d'un atome de carbone lié à quatre atomes d'hydrogène. La configuration électronique du carbone dans son état fondamental est : $C : 1s^2 2s^2 2p^2$ soit :



De prime abord, il semblerait que l'atome de carbone ne doive former que deux liaisons covalentes du fait de l'existence de deux orbitales $2p$ à moitié remplies. Cependant CH_2 , le méthylène, est instable et réagit facilement pour venir s'ajouter comme groupement à l'intérieur de molécules. Ce raisonnement ne permet pas d'expliquer l'existence du méthane.

Par ailleurs un raisonnement impliquant un état excité ne permettrait pas d'expliquer les propriétés du méthane. Si un électron de l'orbitale $2s$ est excité et occupe l'orbitale $2p_z$, le carbone peut alors être lié à quatre atomes d'hydrogène (4 orbitales du carbone sont à moitié remplies). Cependant, la forme des orbitales $2s$ et $2p$ étant très différentes, le recouvrement avec les orbitales des différents atomes d'hydrogène sera différent, et les quatre liaisons $C-H$ n'auront pas la même énergie ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

Une manière de répondre au problème de l'existence et de la géométrie de ce type de molécule est l'**hybridation** des orbitales atomiques. Il s'agit d'une combinaison linéaire d'orbitales s pures avec des orbitales p pures pour former des orbitales hybrides de même niveau d'énergie, nommées sp qui ont des caractéristiques intermédiaires.

L'orbitale moléculaire sp^3 : il s'agit d'une combinaison entre **3** orbitales p et **une** orbitale s . On obtient ainsi 4 orbitales hybridées sp^3 .

L'orbitale moléculaire sp^2 : il s'agit d'une combinaison entre **2** orbitales p et **une** orbitale s . On obtiendra alors 3 orbitales hybridées sp^2 et l'une des orbitales $2p$.

L'orbitale moléculaire sp : il s'agit d'une combinaison entre **une** orbitales p et **une** orbitale s . On obtiendra alors 2 orbitales hybridées sp et 2 orbitales $2p$.

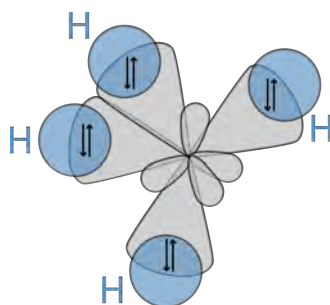


FIGURE 2.3 – Exemple d'hybridation sp^3 (CH_4)

2.2.10 Moment dipolaire d'une molécule polyatomique

Le moment dipolaire d'une molécule est la **somme vectorielle** des moments dipolaires de ses liaisons que l'on appelle aussi moments dipolaires élémentaires.

Dans un cas comme celui là, où deux moments dipolaires élémentaires μ_{A-X_1} et μ_{A-X_2} sont égaux en module, leur résultante $\vec{\mu}$ vaut :

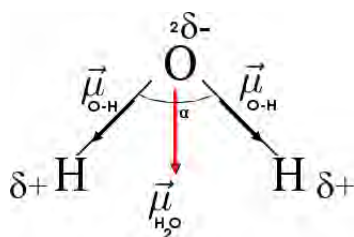


FIGURE 2.4 – Moment dipolaire d'une molécule d'eau.

$$\mu = 2\mu_{A-X} \cdot \cos \frac{\alpha}{2}$$

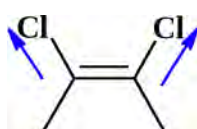


FIGURE 2.5 – cis-1,2-dichloroethene, une molécule polaire.

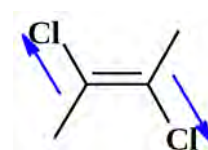


FIGURE 2.6 – trans-1,2-dichloroethene, une molécule apolaire.

Molécule polaire : Une molécule est dite polaire si elle a un moment dipolaire **non nul**.

Molécule apolaire : Une molécule est dite apolaire si elle a un moment dipolaire **nul**.

2.3 Liaisons intermoléculaires

2.3.1 Liaison hydrogène

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une liaison physique **non covalente**, de type dipôle-dipôle (électrostatique). Elle est de basse intensité par rapport aux liaisons covalentes (vingt fois plus faible que liaison covalente classique), mais c'est la plus forte des liaisons intermoléculaires.

Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

- le donneur est composé électronegatif (azote *N*, oxygène *O*, fluor *F* rarement le soufre *S*) porteur d'un atome hydrogène (comme dans les amines -NH₂, alcools -OH, thiols -SH) ;
- l'accepteur est composé d'un hétéroatome (uniquement azote *N*, oxygène *O* ou fluor *F*) porteur de doublets libres.

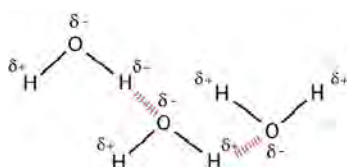


FIGURE 2.7 – Liaisons hydrogène entre des molécules d'eau.

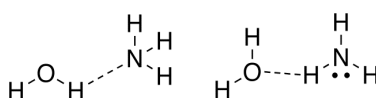


FIGURE 2.8 – Liaisons hydrogène entre des molécules d'eau et d'ammoniaque.

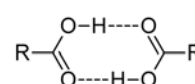


FIGURE 2.9 – Liaisons hydrogène entre des molécules d'acides.

2.3.2 Liaison hydrogène intramoléculaire

Il existe aussi des liaisons hydrogène **intramoléculaires**, elles aboutissent à la formation d'un cycle.

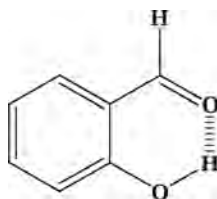


FIGURE 2.10 – Exemple d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

Remarque : quand un composé forme des liaisons hydrogène intramoléculaires sa stabilité augmente, mais cela l'empêche de donner des liaisons hydrogène intermoléculaires.

2.3.3 Conséquences de la liaison hydrogène

A. Solubilité

La solubilité de substances non chargées dans un environnement aqueux dépend fortement de leur capacité à former des liaisons hydrogène avec l'eau. Par exemple, le groupement hydroxyle (-OH) de l'éthanol peut former des liaisons hydrogène avec l'eau ce qui lui permet d'être dissous dans l'eau alors que l'éthane y est insoluble. Il en est de même pour les groupements amines (-NH₂).

Dans certains composés, la formation de liaisons hydrogène intramoléculaire diminue sensiblement leur solubilité car ils ne peuvent plus former de liaisons hydrogène avec l'eau, voir la figure A..

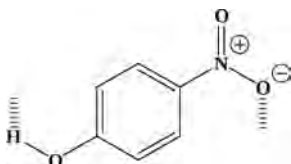


FIGURE 2.11 – Formation de liaisons hydrogène intermoléculaires avec l'eau, très soluble dans l'eau.

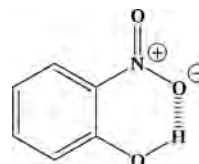


FIGURE 2.12 – Formation de liaisons hydrogène intramoléculaires, peu soluble dans l'eau.

B. La densité

La densité des liquides dépend du volume des molécules elle-mêmes, mais surtout des espaces intermoléculaires. Or, ces espaces entre molécules sont d'autant plus faibles que les interactions qui lient les molécules entre elles sont fortes. Le butanol et le pentane ont à peu près le même volume moléculaire mais dans le butanol les liaisons hydrogène contractent l'espace intermoléculaire. La densité croît.

C. Liaisons hydrophobes

Puisque les molécules non polaires ne contiennent pas de groupements chargés, ne possèdent pas de moment dipolaire et ne s'hydratent pas, elles sont totalement ou presque insolubles dans l'eau, c'est-à-dire qu'elles sont hydrophobes. Puisque les molécules d'eau ne peuvent former de liaisons hydrogène avec ces substances, elles ont tendance à former des « gaines » de pentagones et d'hexagones relativement rigides associées par des liaisons hydrogène. Cet état est défavorable énergiquement. Si les molécules non polaires s'agrègent sur les surfaces hydrophobes les unes en face des autres, la surface hydrophobe exposée à l'eau est réduite (voir figure 2.13). Par conséquent, il faut moins d'eau pour former les gaines entourant les molécules non polaires. Cet état est plus favorable énergiquement.

En un sens, l'eau exerce une pression sur les molécules non polaires qui forment alors spontanément des agrégats. Ce phénomène est appelé **liaison hydrophobe**. Au lieu de constituer une force attractive, la liaison hydrophobe consiste à éviter un état instable.

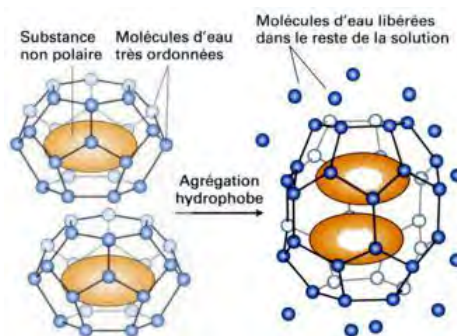


FIGURE 2.13 – Agrégation des molécules hydrophobes.

D. Point de fusion et d'ébullition

La formation de liaison hydrogène intermoléculaire augmente la cohésion entre les molécules, la température d'ébullition et de fusion de la substance en question sera plus haute. Autrement dit, il faudra plus d'énergie (par le biais de la chaleur) pour séparer les molécules les unes des autres.

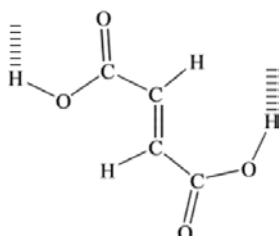


FIGURE 2.14 – Acide fumarique, point de fusion 300 °C.

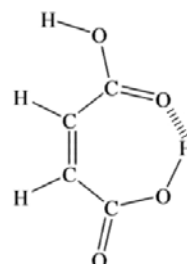


FIGURE 2.15 – Acide maléique, point de fusion 130 °C.

2.3.4 [Annexe] Dissolution d'un cristal ionique

Lors de la mise en solution aqueuse d'un solide ionique, l'eau détruit le cristal et disperse les ions. Au voisinage de chaque ion d'une molécule qui se trouve en solution, par exemple NaCl, viennent s'orienter les molécules polaires de l'eau, comme le montre la figure 2.3.4 page 19.

- Les ions positifs (cations) en solution attirent (interaction électrique) les molécules d'eau par leur partie négative.
- Les ions négatifs (anions) en solution attirent les molécules d'eau par leur partie positive.

Ainsi, il se formera auprès des deux ions toute une série de molécule d'eau qu'ils auront attirées, comme c'est représenté sur la figure 2.3.4 page 19. Or, les ions attirent les dipôles avec la même force que les dipôles exercent sur les ions. Il s'en suit que l'attraction entre les ions s'affaiblit au point qu'ils se séparent les uns des autres. Ce phénomène est appelé **solvatation** des ions. Lorsque le solvant est l'eau la solvatation est appelée **hydratation**.

2.3 Liaisons intermoléculaires

19

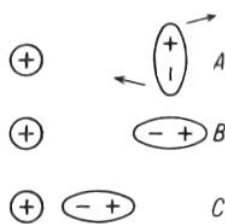


FIGURE 2.16 – Orientation d'une molécule polaire au voisinage d'un ion.

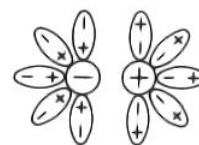


FIGURE 2.17 – Dipôles au voisinage d'une molécule ionique.

Chapitre

3

Dans ce chapitre

3.1 L'effet inductif

3.2 L'effet mésomère

Les effets électroniques

3.1 L'effet inductif

Dans une molécule polyatomique, lorsque deux atomes d'électronégativités différentes sont liés, il y a déplacement des électrons vers le composé le plus électronégatif, et donc apparition de charges partielles $\delta+$ et $\delta-$. Ces charges répercutent cet effet le long des liaisons σ en créant de nouvelles polarisations, ce phénomène est appelé **effet inductif**.

On considère généralement que l'effet inductif, dû à un élément très électronégatif (ou électropositif), devient négligeable, voire inexistant, après une suite de trois liaisons σ . Plus la différence d'électronégativité entre les éléments en présence est importante, plus la polarisation de la liaison sera importante, et plus l'effet inductif sera important.

Par définition l'atome de référence est l'hydrogène pour lequel on considérera qu'il n'y a pas d'effet inductif. Les autres atomes ou groupes d'atomes seront considérés comme ayant un effet **inductif donneur** (effet $+I$) s'ils augmentent la densité électronique du centre réactif étudié, ou **inductif attracteur** dans le cas contraire (effet $-I$).

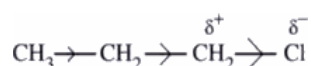


FIGURE 3.1 – Effet $-I$ du chlore dans un chloroalcane.

Remarques :

- Bien que le carbone soit plus électronégatif que l'hydrogène, un groupe alkyl exerce un effet $+I$.
- Il est important d'insister sur le caractère partiel des charges portées par les atomes suite à un effet inducteur, aucun électron n'a été gagné ou perdu par ces deux atomes.
- La présence de charges partielles ne doivent pas faire oublier que la molécule est toujours électriquement neutre.

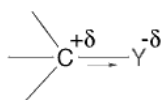
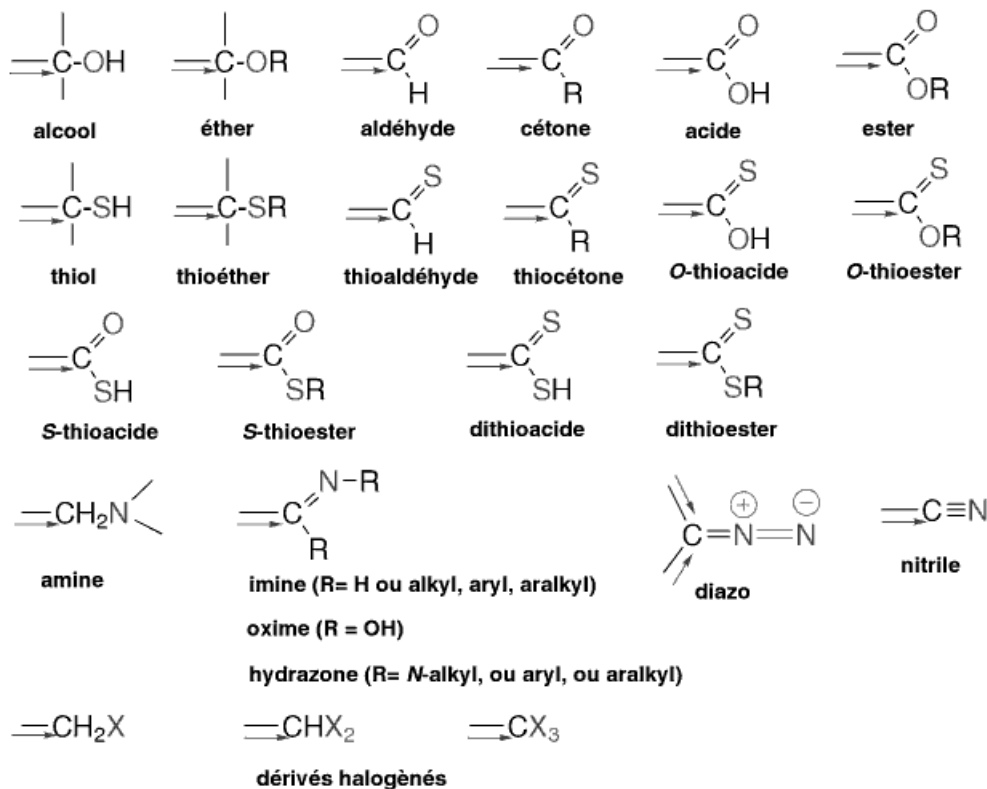
3.1.1 Atomes ou groupes à effet inductif attracteur -I

L'effet inductif attracteur $-I$ caractérise un atome ou un groupe d'atomes attirant les électrons de la liaison quand ils sont liés au carbone.

$-Y$ peut être :

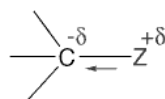
Un halogène : $-F$ $-Cl$ $-Br$ $-I$

Un groupement constitué d'un carbone lié à un ou plusieurs hétéroatomes électronégatifs :

FIGURE 3.2 – Groupe à effet $-I$.FIGURE 3.3 – Groupements $-I$.

3.1.2 Atomes ou groupes à effet inductif donneur $+I$

L'effet inductif donneur $+I$ caractérise un atome ou un groupe d'atomes repoussant les électrons de la liaison quand ils sont liés au carbone.

FIGURE 3.4 – Groupe à effet $+I$.

$-Z$ peut être :

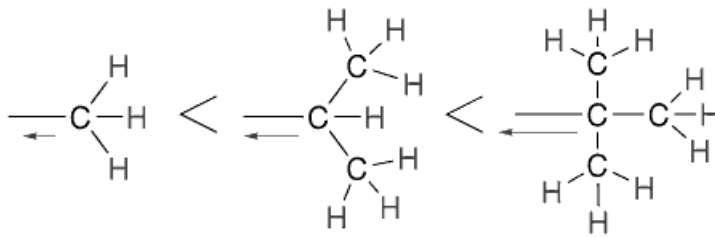
Un alkyle : jusqu'à une certaine limite plus la chaîne est longue plus l'effet $+I$ est important.

Plus un groupe alkyle aura de liaisons $C-H$ sur un nombre restreint d'atomes de carbones, plus ce groupe aura un effet $+I$ important.

Un métal : $-Li$ $-Mg$

3.2 L'effet mésomère

Les propriétés chimiques et physicochimiques de la plupart des molécules de la chimie organique peuvent être décrites à partir d'**une seule** formule développée classique. Par contre, cette formule déve-

FIGURE 3.5 – Groupements $+I$.

loppée unique est insuffisante pour décrire les propriétés de certaines molécules dont les **doubles liaisons** sont **conjuguées**.

Cette observation a conduit à l'idée que ces molécules existaient dans un état qui est un **hybride** entre plusieurs structures électroniques **virtuelles** appelées **formes limites**, dont toutes semblent capables de décrire la plupart des propriétés du composé mais dont aucune, à elle seule, ne peut décrire toutes ces propriétés. Ces formes limites ne sont qu'une écriture statique représentant un système dynamique, elles n'ont ni réalité physique, ni existence indépendante.

Ce phénomène est appelé **mésomérie** (qui signifie « entre plusieurs formes ») ou **résonance**. Il désigne une délocalisation d'électrons dans la molécule : la répartition du nuage électronique des deux électrons de la liaison ne se fait pas entre deux atomes, mais entre plusieurs atomes de la molécule.

Il est symbolisé par la double flèche $\leftrightarrow$ qui sépare les différentes structures limites.

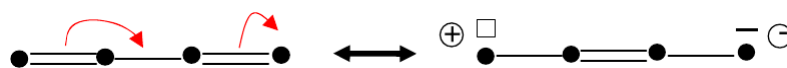
Remarque : ne pas confondre cette double flèche $\leftrightarrow$ avec le signe caractéristique des équilibres chimiques $\rightleftharpoons$.

3.2.1 Type de conjugaison

La conjugaison, origine de cette délocalisation, peut être de différentes natures :

A. Conjugaison de type $\pi - \sigma - \pi$

Il s'agit d'une « alternance » de liaisons simples et multiples, voir figure 3.6.

FIGURE 3.6 – Formes limites, conjugaison de type $\pi - \sigma - \pi$

Exemple du buta-1,3-diène

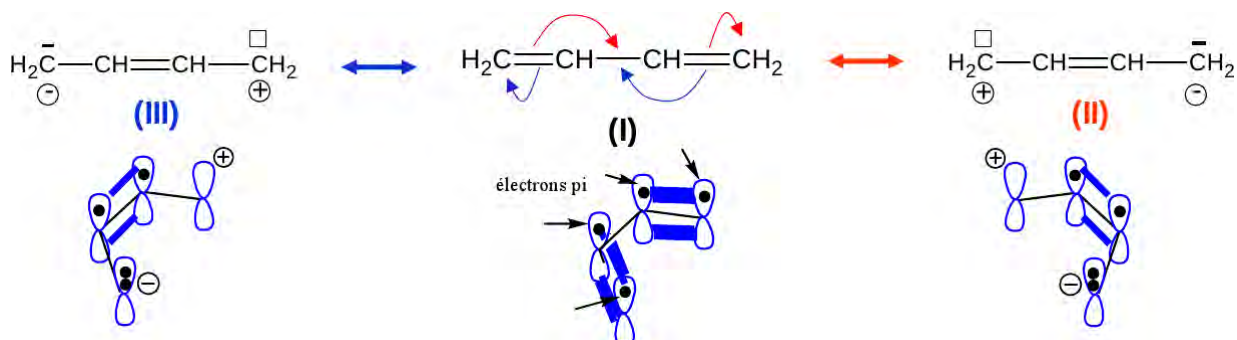


FIGURE 3.7 – Formes limites du buta-1,3-diène.

Les deux formes précédentes ne sont ni l'une ni l'autre très représentatives de la réalité. Elles sont cependant nécessaires en chimie, car elles permettent de représenter tout de même les molécules selon Lewis. Ces formes sont les formes limites du composé butadiène. La théorie de la résonance conduit à décrire la molécule de butadiène comme un **hybride de résonance** entre ces structures limites, c'est à dire un mélange pondéré de toutes les formes limites que l'on pourrait écrire pour ce composé (voir figure 3.8.). C'est un mélange pondéré car certaines formes limites ont plus de probabilité de correspondre à la réalité. En particulier pour le butadiène, la forme non chargée aura un poids statistique dans l'hybride supérieur à celui de la forme chargée.

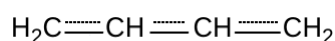


FIGURE 3.8 – Représentation du butadiène sous forme d'hybride de résonance.

Exemple du benzène

L'écriture de Lewis du benzène implique une localisation précise des 3 liaisons π , et donc deux « groupes » de liaisons : 3 liaisons doubles, 3 liaisons simples. Or toutes les études faites sur le benzène aboutissent au même résultat : les 6 liaisons du benzène sont équivalentes. Les représentations de la figure 3.9 sont des formes limites ou mésomères du benzène, elles ne reflètent pas la structure réelle du composé.

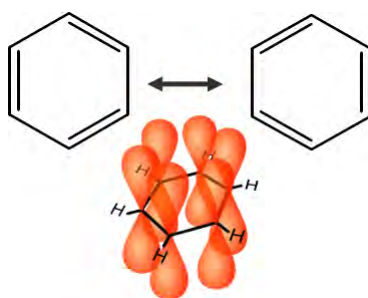


FIGURE 3.9 – Formes limites du benzène.

Dans ce cas là, l'hybride de résonance pourra être représenté de deux manières, voir figure 3.10.

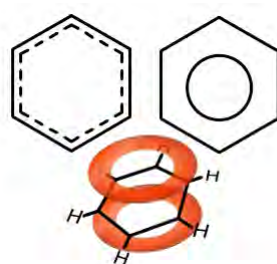


FIGURE 3.10 – Les deux façons de représenter le benzène sous forme d'hybride de résonance.

Remarque : Les flèches utilisées n'ont pas la même signification que celles utilisées pour décrire les mouvements électroniques dans les réactions. Elles représentent le sens de la délocalisation des électrons. À l'inverse du butadiène qui est symétrique, ce sens est défini et **unique** pour les molécules dissymétriques.

Exemple du penta-1,3-diène

On a 3 formes limites, voir figure 3.11.

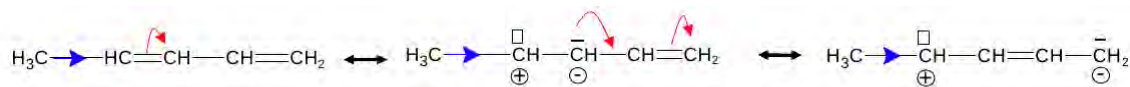
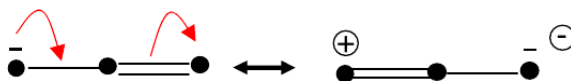


FIGURE 3.11 – Formes limites du penta-1,3-diène.

B. Conjugaison de type $\pi - \sigma - n$

Il s'agit de la suite liaison double / liaison simple / atome porteur d'un **doublet libre** (chargé ou non), voir figure 3.12.

FIGURE 3.12 – Formes limites, conjugaison de type $\pi - \sigma - n$

Exemple du phénol

On a dans ce cas 5 formes limites, voir figure 3.13.

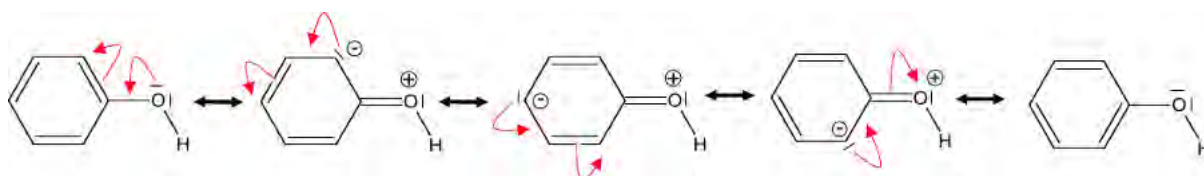


FIGURE 3.13 – Formes limites du phénol.

Exemple du chlorure de vinyle

Dans le cas d'une coexistence de deux effets inductif et mésomère de signes opposés, c'est toujours l'effet mésomère qui l'emporte.



FIGURE 3.14 – Formes limites du chlorure de vinyle.

L'effet mésomère (+M) du chlore l'emporte sur son effet (-I).

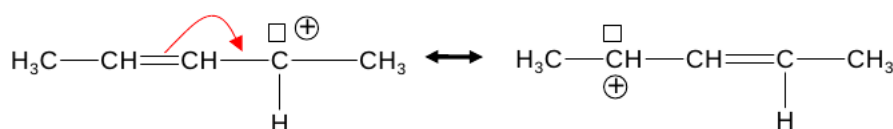
C. Conjugaison de type $\pi - \sigma - v$

Il s'agit de la suite liaison double / liaison simple / atome portant une lacune électronique (chargé ou non), voir figure 3.15.

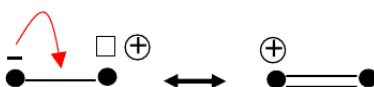
FIGURE 3.15 – Formes limites, conjugaison de type $\pi - \sigma - v$

Exemple d'un cation d'alkyle

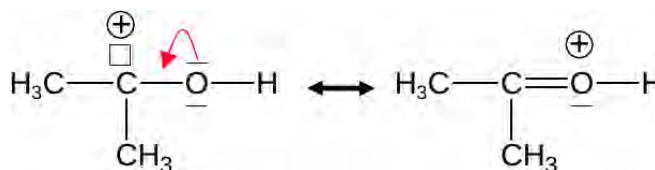
On a dans cet exemple 2 formes limites, voir figure 3.16.

FIGURE 3.16 – Exemple de mésomérie $\pi - \sigma - v$.**D. Conjugaison de type $n - \sigma - v$**

Il s'agit de la suite lacune électronique / liaison simple / atome porteur d'un doublet libre, voir figure 3.17.

FIGURE 3.17 – Formes limites, conjugaison de type $n - \sigma - v$ **Exemple**

On a dans cet exemple 2 formes limites, voir figure 3.18.

FIGURE 3.18 – Formes de mésomérie $n - \sigma - v$.**Exemple du nitrobenzène**

On a dans cet exemple 5 formes limites, voir figure 3.19.

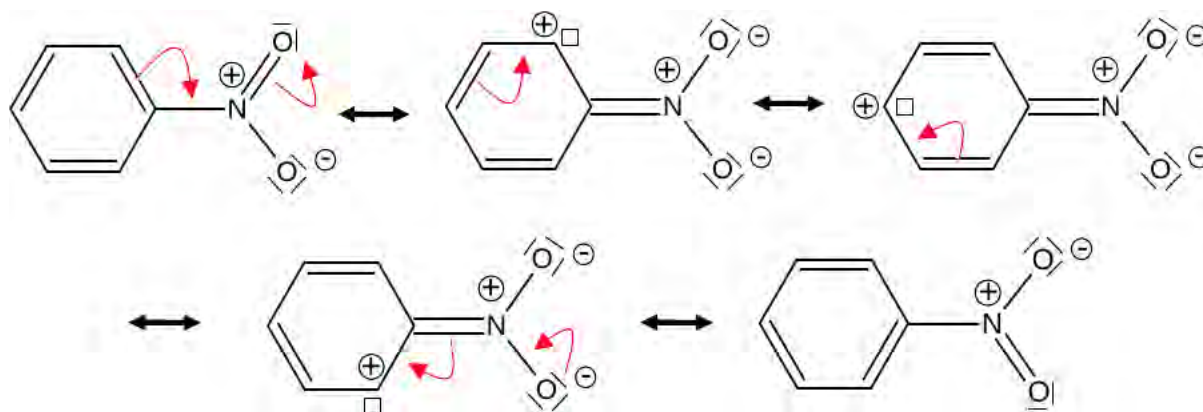


FIGURE 3.19 – Formes limites du nitrobenzène.

3.2.2 Effets mésomères +M et -M

Un effet mésomère est exercé par un atome ou groupe d'atome attirant ($-M$) ou repoussant ($+M$) les électrons participant à la conjugaison (donc déplaçant le nuage électronique).

Table des matières

1	Atomistique	1
1.1	Rappels	1
1.1.1	Masse atomique	1
1.1.2	Mole et masse molaire	1
1.1.3	Masse atomique relative	1
1.2	Différents modèles obsolètes de l'atome	2
1.2.1	Modèle de RUTHERFORD	2
1.2.2	Le modèle de BOHR	2
1.3	Le modèle quantique de l'atome	2
1.3.1	Dualité onde - corpuscule	2
1.3.2	Principe d'incertitude d'HEISENBERG	2
1.3.3	Fonction d'onde et probabilité de présence	3
1.3.4	Solutions de l'équation de SCHRÖDINGER	3
	A. Orbitales atomiques	3
	B. Représentation des orbitales	4
1.4	Configuration électronique	5
1.4.1	Règle de KLECHKOVSKI	5
1.5	Classification périodique et propriétés des éléments	6
1.5.1	Description du tableau périodique de MENDELIEFF	6
1.5.2	Détermination de la période d'un élément	6
1.5.3	Détermination du groupe et sous-groupe d'un élément	7
	A. Le groupe d'un élément	7
	B. Le sous-groupe d'un élément	7
1.5.4	Blocs du tableau périodique	7
1.5.5	Principales familles du tableau périodique	7
1.5.6	Périodicité des propriétés	8
	A. Rayon atomique	8
	B. Énergie d'ionisation	8
	C. Affinité électronique	8
	D. Électronégativité	8
1.6	Configuration électronique des ions	8
1.6.1	Cas des anions	8
1.6.2	Cas des cations	9

2	Les liaisons chimiques	11
2.1	Introduction	11
2.2	Liaisons intramoléculaires	11
2.2.1	Liaisons covalentes	11
2.2.2	Liaisons covalentes datives	11
2.2.3	Liaisons ionique	11
2.2.4	Liaisons covalentes polaires	12
2.2.5	Diagramme de LEWIS	12
A.	Code de représentation	12
B.	Règle de l'octet	12
2.2.6	Moment dipolaire des liaisons polarisées	12
2.2.7	Orbitales moléculaires	13
2.2.8	Modèle VSEPR	14
A.	Prévision des formes moléculaires	14
2.2.9	Hybridation des orbitales atomiques	15
2.2.10	Moment dipolaire d'une molécule polyatomique	15
2.3	Liaisons intermoléculaires	16
2.3.1	Liaison hydrogène	16
2.3.2	Liaison hydrogène intramoléculaire	17
2.3.3	Conséquences de la liaison hydrogène	17
A.	Solubilité	17
B.	La densité	17
C.	Liaisons hydrophobes	17
D.	Point de fusion et d'ébullition	19
2.3.4	[Annexe] Dissolution d'un cristal ionique	19
3	Les effets électroniques	21
3.1	L'effet inductif	21
3.1.1	Atomes ou groupes à effet inductif attracteur -I	21
3.1.2	Atomes ou groupes à effet inductif donneur +I	22
3.2	L'effet mésomère	22
3.2.1	Type de conjugaison	23
A.	Conjugaison de type $\pi - \sigma - \pi$	23
B.	Conjugaison de type $\pi - \sigma - n$	25
C.	Conjugaison de type $\pi - \sigma - v$	25
D.	Conjugaison de type $n - \sigma - v$	26
3.2.2	Effets mésomères +M et -M	26